

Schmp. 78°. Derselbe ist identisch mit dem von Buchner und Fritsch beschriebenen Phenylpyrazol, das von L. Knorr und Sjollema als 5(3)-Phenylpyrazol erkannt wurde.

0.1033 g Sbst.: 0.2838 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.0905 g Sbst.: 15.5 ccm N (22°, 757 mm).

C₉H₈N₂. Ber. C 75.00, H 5.55, N 19.44.
Gef. » 74.92, » 5.88, » 19.68.

7. Eduard Buchner und Christophor Hachumian: 5(3)-Pyrazolcarbonsäure aus 5(3)-Phenylpyrazol.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthsch. Hochschule in Berlin.

(Eingegangen am 12. December 1901.)

Am Kohlenstoff substituirte Phenylpyrazole sind bisher zwei bekannt geworden; ebenso hat man auch zwei C-Pyrazolcarbonsäuren kennen gelernt. Wie der Eine von uns gemeinsam mit W. Behaghel in einer der vorhergehenden Abhandlungen mitgetheilt hat, hängen von diesen vier Körpern zwei genetisch zusammen. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass auch das zweite Paar zusammengehört, indem die Oxydation des zweiten C-Phenylpyrazols zur zweiten bekannten C-Pyrazolcarbonsäure führt; beide Körper sind also 5(3)-Pyrazol-derivate. Nach Wenglein¹⁾ liefert die directe Oxydation des 5(3)-Phenylpyrazols unter Zerstörung des Pyrazolringes Benzoësäure; es musste also, wie in ähnlichen Fällen, vor der Oxydation die Widerstandskraft des Benzolringes durch Einfügung einer Nitro- beziehungsweise Amino-Gruppe gelockert werden. Diese Zwischenproducte und einige Abkömmlinge sind unten beschrieben. Im Anhang ist endlich eine kleine Lücke der Literatur ausgefüllt; durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Hydrazinhydrat hat von Rothenburg²⁾ ein Phenylpyrazolin dargestellt; die noch ausstehende Oxydation desselben hat uns lediglich das bekannte 5(3)-Phenylpyrazol, Schmp. 78°, ergeben; ein drittes C-Phenylpyrazol war also auch auf diesem Wege nicht zu erhalten.

Darstellung des 5(3)-Phenylpyrazols.

Da die Synthesen mittels Diazoessigsäureesters keine guten Ausbeuten ergaben, wurde für die folgenden Versuche Ausgangsmaterial nach dem Verfahren von L. Knorr durch Condensation von Natrium-

¹⁾ Dissertation, Jena 1895, 28.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 159 [1895]; 52, 53 [1895].

benzoylaldehyd mit Hydrazinsulfat und wässriger Natronlauge dargestellt¹⁾. Bekanntlich sind Meinungsdifferenzen zwischen L. Knorr und R. v. Rothenburg aufgetreten, ob bei einem etwas modifizirten Verfahren, bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylaldehyd ausschliesslich 5(3)-Phenylpyrazol, wie Knorr angiebt²⁾, oder daneben auch 4-Phenylpyrazol, wie v. Rothenburg will³⁾, entsteht. Wir haben nun auch zwei Versuche möglichst genau nach den Angaben v. Rothenburg's durchgeführt, aber in Uebereinstimmung mit Knorr einzig und allein 5(3)-Phenylpyrazol erhalten können.

Nitro-5(3)-Phenylpyrazol, $C_6H_4(NO_2) \cdot C_3H_3N_2$.

Wird 5(3)-Phenylpyrazol in das zehnfache Gewicht rother rau-chender Salpetersäure allmählich unter Abkühlen eingetragen und die Lösung nach $\frac{1}{2}$ Stunde auf viel Eis gegossen, so scheiden sich schwach gelblich gefärbte Nadelchen aus, die aus kochender verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert werden. Sie zersetzen sich bei $182-184^\circ$ unter starkem Aufschäumen und geben mit Ferrosulfat und Schwefelsäure Salpetersäure-Reaction; es liegt also ein Nitrat des Nitrophenylpyrazols, $C_6H_4(NO_2) \cdot C_3H_3N_2 \cdot NO_3H$, vor, worauf auch die Analysenzahlen hinweisen.

0.2395 g Sbst.: 0.3760 g CO_2 , 0.0690 g H_2O . — 0.1700 g Sbst.: 33.3 ccm N (20° , 756 mm).

$C_9H_8O_5N_4$. Ber. C 42.82, H 3.20, N 22.27.
Gef. » 42.82, » 3.23, » 22.43.

Durch Waschen mit viel Wasser oder durch Erwärmen mit Na-tronlauge nimmt der Körper eine hellgelbe Farbe an und geht in freies Nitrophenylpyrazol über. Wird aus heissem 50-procentigem Sprit oder aus absolutem Alkohol in Nadeln erhalten, die ohne Zersetzung bei 192° schmelzen und keine Salpetersäurereaction geben. Ueber die Stellung der Nitrogruppe ist nur bekannt, dass sie sich am Phenyl befindet. Der Körper ist schon von L. Wenglein⁴⁾ dargestellt worden.

0.1969 g Sbst.: 0.4115 g CO_2 , 0.0718 g H_2O . — 0.1323 g Sbst.: 0.2763 g CO_2 , 0.0468 g H_2O . — 0.1569 g Sbst.: 30.8 ccm N (24° , 764 mm).

$C_9H_7O_2N_3$. Ber. C 57.09, H 3.74, N 22.26.
Gef. » 57.00, 56.96, » 4.09, 3.97, » 22.31.

¹⁾ Diese Berichte 28, 697 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 254, Anm.; diese Berichte 28, 697 [1895]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 127.

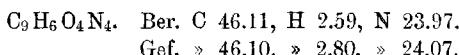
³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 158; 52, 51.

⁴⁾ Dissertation Jena 1895, 21; diese Berichte 28, 698 [1895].

Dinitro-5(3)-phenylpyrazol

wird erhalten, wenn man die Lösung von Phenylpyrazol in rother rauchender Salpetersäure auf kochendem Wasserbade erwärmt. Bildet, zweimal aus 30-procentiger Salpetersäure und einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen, keine Salpetersäurereaction geben und beim Erhitzen nicht verpuffen. Für die Analyse wurde bei 95—100° getrocknet.

0.1156 g Sbst.: 0.1954 g CO₂, 0.0289 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 28.6 ccm N (11°, 772 mm).



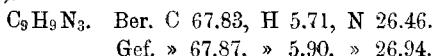
Die Dinitroverbindung liefert mit Natron- oder Kali-Lauge citronengelb gefärbte, in Nadeln krystallisirende Salze, die beim Erhitzen verpuffen. Eine Natriumbestimmung ergab:

0.1615 g Sbst.: 0.0443 g Na₂SO₄.
 $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4\text{Na}. \quad \text{Ber. Na } 8.99. \quad \text{Gef. Na } 8.89.$

Amino-5(3)-Phenylpyrazol, C₆H₄(NH₂).C₃H₃N₂.

Die Nitroverbindung wird durch Zinn und Salzsäure reducirt. Nach dem Erkalten giesst man die saure Lösung vom Zinndoppelsalz ab. Letzteres, für sich in wenig Wasser gelöst, giebt mit Natronlauge direct festes Amin. Das Filtrat davon wird mit der ursprünglich abgegossenen sauren Lösung vereint, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt die Base als weniger reines, aber doch bald erstarrendes Oel zurück. Siedet unzersetzt bei 290—300° (12 mm Quecksilberdruck). Leicht löslich in kochendem Wasser und wird daraus durch Abkühlen bis zum Gefrieren und langsames Wiederaufthauen in farblosen Nadeln gewonnen; kann auch aus Aetherlösung durch Ligroin in Drusen erhalten werden. Schmp. 104°. Die Stellung der Aminogruppe im Phenyl ist nicht bekannt.

0.1397 g Sbst.: 0.3477 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.1436 g Sbst.: 33.5 ccm N (17.5°, 759 mm).

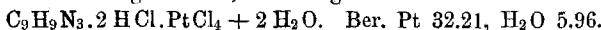


Chlorhydrat. C₉H₉N₃.2 HCl. Farblose Nadeln, die sich bei höherer Temperatur zersetzen, ohne zu schmelzen. Aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiert.

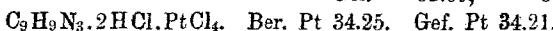
0.1021 g Sbst.: 0.1255 g AgCl. — 0.1403 g Sbst.: 0.1740 g AgCl.
 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2. \quad \text{Ber. Cl } 30.54. \quad \text{Gef. Cl } 30.39, 30.66.$

Chloroplatinat. Bildet, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, goldgelbe Nadeln. Enthält 2 Molekeln Krystallwasser, die bei 105—110° entweichen.

0.1340 g Sbst.: 0.0430 g Pt. — 0.3994 g Sbst.: 0.0289 g H₂O. — 0.1248 g Sbst. (bei 105—110° getrocknet): 0.0427 g Pt.

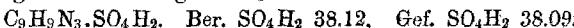


Gef. » 32.09, » 5.98.



Sulfat, C₉H₉N₃·SO₄H₂. Feine farblose Nadeln aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist. Schmilzt bei 242° unter Zersetzung.

0.2559 g Sbst.: 0.2320 g BaSO₄.

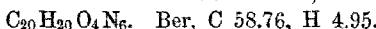


Oxalat, (C₉H₉N₃)₂·C₂H₂O₄ + 1 H₂O. Aus kochendem Wasser oder Sprit umkristallisiert. Farblose Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes 165°.

0.3105 g Sbst.: 0.0140 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 768 mm). — 0.1710 g Sbst. (bei 105—110° getrocknet): 0.3671 g CO₂, 0.0810 g H₂O.



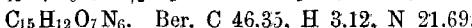
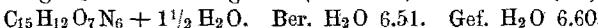
Gef. » 20.11, » 4.51.



Gef. » 58.55, » 5.31.

Pikrat, C₉H₉N₃·C₆H₂(NO₂)₃OH + 1½ H₂O. Krystallisiert aus kochendem Wasser in orangegelben Nadelchen, die bei 110° 1½ Mol. Krystallwasser verlieren.

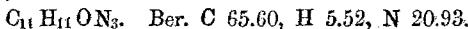
0.4095 g Sbst.: 0.0270 g H₂O. — 0.2213 g Sbst. (wasserfrei): 0.3762 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.1229 g Sbst. (wasserfrei): 23.5 ccm N (16°, 740 mm).



Gef. » 46.36, » 3.38, » 21.81.

Acetylaminophenylpyrazol, C₉H₈N₃·CO·CH₃. Bildet aus kochendem Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 207°.

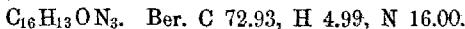
0.1640 g Sbst.: 0.3940 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.1970 g Sbst.: 35.4 ccm N (15°, 760 mm).



Gef. » 65.52, » 5.76, » 21.15.

Benzoylaminophenylpyrazol, C₉H₈N₃·CO·C₆H₅. Krystallisiert aus heissem absolutem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 227°.

0.1117 g Sbst.: 0.2989 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 0.1362 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 768 mm).



Gef. » 72.97, » 5.20, » 16.21.

Benzylidenaminophenylpyrazol, C₉H₇N₃·CH·C₆H₅. Wird aus stark abgekühlter alkoholischer Lösung durch Eiswasser als weisses Pulver gefällt, das unscharf bei 65° schmilzt und sich beim Kochen mit Wasser wieder in Benzaldehyd und Base zersetzt.

0.1534 g Sbst.: 0.4354 g CO₂, 0.0759 g H₂O. — 0.1250 g Sbst.: 19 ccm N (18°, 740 mm).

C₁₆H₁₃N₃. Ber. C 77.65, H 5.31, N 17.03.
Gef. » 77.41, » 5.55, » 17.18.

Sulfoharnstoff, (C₉H₈N₃)₂:CS. Scheidet sich bei langem Kochen der alkoholischen Lösung des Aminophenylpyrazols mit Schwefelkohlenstoff nach dem Erkalten in farblosen Nadeln aus; wird aus absolut alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt. Schmilzt bei 200—202° unter Zersetzung.

0.1500 g Sbst.: 30.1 ccm N (15°, 761 mm). — 0.1995 g Sbst.: 0.1310 g BaSO₄.

C₁₉H₁₆N₆S. Ber. N 23.37, S 8.89.
Gef. » 23.65, » 9.03.

Di-Jodmethylest des Trimethylaminophenylpyrazols, C₉H₅N₃(CH₃)₃.2 JCH₃, durch Erhitzen der Base mit Methylalkohol und Methyljodid im Einschmelzrohr auf 120° erhalten; krystallisiert aus kochendem Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 211°.

0.1995 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1993 g Sbst.: 0.1931 g AgJ.

C₁₄H₂₁N₃J₂. Ber. N 8.68, J 52.31.
Gef. » 8.75, » 52.35.

Tribromaminophenylpyrazol, C₉H₆N₃Br₃. Beim Eintragen von Brom in die ätherische Lösung der Base fällt zunächst bromwasserstoffsäures Salz aus, das, mit Sodalösung behandelt, die freie-Bromverbindung liefert. Krystallisiert aus viel Aether in farblosen, mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmp. 207°. Wurde für die Analyse bei 105° getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 13.9 ccm N (16.5°, 764 mm). — 0.1675 g Sbst.: 0.2372 g AgBr.

C₉H₆N₃Br₃. Ber. N 10.63, Br 60.57.
Gef. » 10.89, » 60.26.

5(3)-Pyrazolcarbonsäure.

Die Oxydation des Aminophenylpyrazols wurde in sodaalkalischer Lösung durch Zusatz von Permanganat erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade, bis die Farbe nur mehr sehr langsam verschwand, durchgeführt; hierauf wurde mit Essigsäure neutralisiert und das entstandene Product durch Zusatz von Kupferacetat als basisch pyrazolcarbonsäures Kupfer, C₄H₃O₂N₂.CuOH, gefällt, das sich allmählich in blauen, aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Drusen ausscheidet und wegen seiner Schwerlöslichkeit für die Analyse nur mehrmals mit Wasser und Alkohol ausgekocht werden konnte.

0.2175 g Sbst.: 28.2 ccm N (18°, 757 mm). — 0.3148 g Sbst.: 0.1305 g CuO.

$C_4H_4O_3N_2Cu$. Ber. N 14.65, Cu 33.17.

Gef. » 15.00, » 33.11.

Zur Darstellung der Säure wurde das Kupfersalz in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die wässrige Lösung stark eingedampft. Es schieden sich sternförmig gruppierte Prismen aus, die nach weiterem Umkristallisiren aus heissem Wasser bei 210—212° ohne Zersetzung schmolzen. Einige Grade höher erhitzt, tritt aber Kohlensäureentwicklung ein, und es resultirt Pyrazol vom Schmp. 69° und den übrigen charakteristischen Eigenschaften. Die Analyse bestätigte, dass die bekannte 5(3)-Pyrazolcarbonsäure¹⁾ vorlag.

0.1140 g Sbst.: 0.1786 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.0738 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 756 mm).

$C_4H_4O_2N_2$. Ber. C 42.81, H 3.60, N 25.04.

Gef. » 42.73. » 3.88, » 25.25.

A n h a n g.

5(3)-Phenylpyrazol aus Zimmtaldehyd und Hydrazinhydrat.

Durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Einschmelzrohr hat R. von Rothenburg²⁾ ein öliges Phenylpyrazolin erhalten; uns interessirte, ob durch die Oxydation dieses Körpers, die dem Entdecker bei nur geringen Substanzmengen zu keinem Resultate führte, eines von den bekannten Phenylpyrazolen entstehen würde. Das Phenylpyrazolin, welches in salzsaurer Lösung Holzpapier intensiv gelb färbt³⁾, wurde in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Brom versetzt, wobei lebhafte Bromwasserstoffentwicklung eintrat. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit Soda wurde aus Wasser umkristallisiert. Es resultirte nur 5(3)-Phenylpyrazol vom Schmp. 78°.

0.1271 g Sbst.: 0.3489 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1204 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 771 mm).

$C_9H_8N_2$. Ber. C 74.92, H 5.61, N 19.48.

Gef. » 74.86. » 5.82, » 19.77.

¹⁾ Buchner und Papendieck, Ann. d. Chem. **273**, 237 [1893]; Knorr und Macdonald, ebenda **279**, 231 [1894]; v. Rothenburg, diese Berichte **27**, 956 [1894]; v. Pechmann und Burkard, diese Berichte **33**, 3595 [1900].

²⁾ Diese Berichte **27**, 788 [1894]. Journ. f. prakt. Chem. [2], **51**, 159 [1895].

³⁾ Curtius, diese Berichte **29**, 775 [1896].